

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 262**

51 Int. Cl.:
B01D 53/14 (2006.01)
B01D 19/00 (2006.01)
B01D 61/00 (2006.01)
B01D 71/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05757684 .5**
96 Fecha de presentación: **01.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1778388**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2007**

54 Título: **Separación de gas por membrana**

30 Prioridad:
01.07.2004 NL 1026537

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
**NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR
TOEGEPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK
ONDERZOEK TNO (100.0%)
SCHOEMAKERSTRAAT 97
2628 VK DELFT, NL**

72 Inventor/es:
**FERON, PAUL, HUBERT, MARIA;
VOLKOV, VLADIMIR, VASILEVICH;
KHOTIMSKY, VALERY, SAMUILOVICH y
TEPLYAKOV, VLADIMIR, VASIL'EVICH**

74 Agente/Representante:
DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 389 262 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Separación de gas por membrana.

5 La presente invención se refiere a la separación de gas con ayuda de membranas, en particular, a la separación de CO₂ de líquidos enriquecidos en CO₂, particularmente de líquidos de absorción de CO₂ utilizados en la eliminación de CO₂ de gases residuales o flujos de productos, tales como gas natural o gas de síntesis.

10 En la práctica, la separación de gas (en particular la separación de CO₂, por ejemplo para la separación de CO₂/H₂ o con el tratamiento de gas natural) se lleva a cabo a alta presión, mediante la utilización de líquidos de absorción. Dichos procedimientos se basan en la absorción a alta presión, seguida de desorción a baja presión. En la etapa de desorción, el gas burbujea espontáneamente desde el líquido de absorción. Habitualmente, el gas tiene que ser recomprimido a continuación en beneficio de los procesos siguientes. Esto es indeseable desde el punto de vista energético. Con el fin de llevar a continuación, el líquido de absorción a la presión de absorción, es necesaria la recompresión del líquido, que también es indeseable desde el punto de vista energético. Además, debido a la baja presión, generalmente es necesario que el equipo para el proceso de desorción tenga el mismo tamaño que el equipo para el proceso de absorción. Las etapas de absorción y desorción se llevan a cabo en dispositivos diferentes de modo que los costes de inversión son altos. En resumen, los procesos de absorción a alta presión conocidos tienen inconvenientes energéticos, que son considerables y dan como resultado altos costes de inversión. Esto los hace inadecuados, por ejemplo, para aplicaciones de tratamiento de gases a pequeña escala, tales como, por ejemplo, células de combustible.

25 La presente invención contempla dar a conocer un método para separar gases de líquidos, que no tiene los inconvenientes mencionados anteriormente.

Se ha descubierto que esto se puede conseguir mediante la utilización de una membrana específica, mientras que el líquido cargado de CO₂ (es decir, el líquido de absorción con CO₂ disuelto en él) se pone en contacto con la membrana a alta presión (es decir, la diferencia de presión a través de la membrana es, como mínimo, de 1 bar).

30 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método para separar CO₂ de un líquido enriquecido en CO₂, que comprende una etapa en la que, a presión elevada, se pone en contacto este líquido con una membrana a base de poliacetileno sustituido con grupos trimetilsililo, mientras que la diferencia de presión a través la membrana es, como mínimo, de 1 bar y mientras que, como mínimo, una parte del CO₂ es transportado desde el líquido a través de la membrana.

35 Se ha descubierto sorprendentemente que, con una diferencia de presión transmembrana elevada, con diferentes líquidos de absorción, las membranas a base de poliacetileno sustituido con grupos trimetilsililo son impermeables al líquido de absorción. Esto provoca que sea posible la desgasificación del líquido a presión elevada. El material adecuado para la fabricación de las membranas según la presente invención se puede describir mediante la fórmula (1):



en la que

45 R = trialquilsililo, preferentemente trimetilsililo (TMS, Si(CH₃)₃);

A = alquilo o alquilo fluorado (es decir, un grupo alquilo en el que, como mínimo, un átomo de H se sustituye por un átomo de F); y

50 n = un número entero de 500 a 500.000, preferentemente de 1000 a 10.000.

55 Son ejemplos de dichos materiales polimetilpentino y poli(trimetilgermilpropino). Sin embargo, preferentemente se utiliza poli(1-trimetilsililpropino), PTMSP, para el que se cumple que: R = TMS y A = metilo, mientras que A está opcionalmente fluorado. Las membranas fabricadas a partir de este material son conocidas de por sí y, por ejemplo, se describen en el documento US-A-2002/0 014 154. Sin embargo, la utilización de membranas de PTMSP para la separación a alta presión, así como la utilización según la presente invención, no se menciona o se sugiere en esta publicación.

60 La separación de mezclas de gases mediante una película es conocida del documento US-A-1 637 850. Sin embargo, la absorción de gas a alta presión no se describe en el mismo.

65 El documento US2002/0014154 se refiere a un proceso para la separación de uno o más componentes gaseosos de una corriente gaseosa con un líquido absorbente y la desorción del componente gaseoso del líquido absorbente a través de una capa de recubrimiento densa mediante la aplicación de energía calorífica. Una posible capa polimérica es poli(1-trimetil-silil-1-propino).

El documento US 4995888 da a conocer un proceso para la separación de gas de un disolvente mediante una membrana a presión elevada. Las membranas se seleccionan entre membranas de acetato de celulosa, membranas de celulosa hidrolizada y membranas de polietilenimina.

5 Los polímeros fluorados según la Fórmula (1) son particularmente adecuados si la membrana necesita tener una tensión superficial baja, por ejemplo, para evitar que el líquido penetre en la membrana. Sin embargo, a este respecto cabe señalar que, por lo general, no se presentan problemas si el líquido penetra en el material, siempre que el líquido no pase a través de la membrana. Sorprendentemente, se ha descubierto que, después de alguna absorción inicial de líquido, después de haberse saturado, generalmente las membranas detienen el líquido
10 adecuadamente, tal como se ha descrito anteriormente. Sin desear estar ligado a ninguna teoría en particular, se supone que poner en contacto el líquido con la membrana a alta presión realmente contribuye a reforzar la estructura de la membrana. Esto es lo más sorprendente, ya que los polímeros según la Fórmula (1) se caracterizan por un alto volumen libre, de lo que se supone que está asociado con propiedades mecánicas malas, en particular si la membrana se expone a altas temperaturas. Por lo tanto, se supone que la alta presión del líquido evita realmente el "colapso" de la estructura de la membrana.
15

Las membranas, según la presente invención en su totalidad o parcialmente consisten en poliacetileno sustituido, según la Fórmula (1). Se ha descubierto que, con estos polímeros, pueden prepararse membranas con un coeficiente de permeabilidad muy adecuado. El coeficiente de permeabilidad para el CO₂ de las membranas
20 utilizadas según la presente invención es preferentemente, como mínimo, de 500 Barrer, más preferentemente, como mínimo, de 3000 Barrer. Tal como es convencional, el coeficiente de permeabilidad se expresa en la unidad Barrer, para la cual se cumple que

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \cdot \frac{\text{caudal de gas [cm}^3\text{/s]} \cdot \text{espesor de membrana [cm]}}{\text{superficie de membrana [cm}^2\text{]} \cdot \Delta p \text{ [cmHg]}} \quad (2)$$

25 en la que Δp es la diferencia de presión transmembrana. Definido de esta manera, el coeficiente de permeabilidad es una propiedad del material y depende del gas utilizado. Los valores indicados en este documento se refieren a CO₂. De la forma más preferente, el coeficiente de permeabilidad es de 15.000 a 25.000 Barrer, particularmente de 17.500 a 22.500 Barrer, por ejemplo de 20.000 Barrer.

30 Según una realización preferente, la membrana se proporciona sobre un soporte de poros gruesos, con el fin de mejorar aún más la estabilidad mecánica. Soportes adecuados para este propósito se preparan a partir de material plástico o cerámico. Muy adecuada es la realización en la que se proporciona la membrana sobre una membrana de fibra hueca. Si la caída de presión a través de la membrana no es demasiado alta, por ejemplo menor de 5 bar,
35 basta un soporte de plástico (por ejemplo, polipropeno), preferentemente una membrana de fibra hueca de plástico (por ejemplo, polipropeno). Para presiones superiores a 5 bar, por ejemplo, presiones de 25 bar, son más adecuados soportes de cerámica, por ejemplo, membranas de fibra hueca de cerámica.

40 Tal como se ha indicado, las presiones transmembrana utilizadas son superiores a 1 bar. En la realización más práctica, son preferentes diferencias de presión a través de la membrana de 1 a 40 bar, pero éstas pueden diferir dependiendo de la utilización. Por ejemplo, en la extracción de gas natural, no son inusuales presiones iniciales (es decir, en un campo "fresco") de algunos cientos de bar. También a dichas presiones elevadas, de hasta por ejemplo 100, 200 o más bar, aún puede utilizarse ventajosamente la eliminación de CO₂, según la presente invención.

45 Como líquido en el que el gas (CO₂) está disuelto, según la presente invención, en principio, puede utilizarse cualquier líquido orgánico o inorgánico convencional para este propósito. Entre los líquidos orgánicos adecuados se incluyen carbonato de propileno, éter dimetílico de polietilenglicol (PEG-DME), por ejemplo, Selexol™ (mezcla de PEG/DME), N-metilpirrolidona (Purisol™), metanol a bajas temperaturas (Rectisol™), triacetato de glicerina, fosfato de tributilo, cianoacetato de metilo. Un líquido inorgánico es agua, opcionalmente suplementada con sales de
50 carbonato, sales de fosfato, sales de aminoácidos o aminas.

El método, según la presente invención, puede ser fácilmente llevado a cabo en dispositivos que pueden instalarse en los aparatos existentes de una forma relativamente sencilla. De esta manera, el método según la presente
55 invención, por ejemplo, puede formar parte de una etapa de separación de CO₂/H₂ (que es, por ejemplo, parte de un aparato de gas de síntesis) o una etapa de separación de CO₂/CH₄ (por ejemplo, en instalaciones de producción de gas natural).

El método, según la presente invención, permite de esta manera un proceso de absorción y desorción de gas con membrana integrado para aplicaciones a alta presión. Dicho proceso integrado puede, por ejemplo, llevarse a cabo
60 en un recipiente con conexiones para gas de alimentación, gas purificado y gas producto de CO₂. La absorción y la desorción tienen lugar a una misma presión, que es ligeramente superior a la presión del gas de alimentación, de

modo que no se produce la formación de burbujas en el líquido. Esto significa que la energía de bombeo requerida para el líquido está limitada a la energía para la circulación y no se requiere ninguna energía de bombeo para llevar al líquido a la presión de absorción. Además, es posible que el permeado sea liberado a una mayor presión. Este efecto se puede aumentar aún más mediante el aumento de la temperatura del líquido de absorción para la desorción.

Además, según la presente invención, la absorción y la desorción pueden tener lugar en un dispositivo de alta presión integrado, mientras que, según el estado de la técnica, son necesarios dos dispositivos. Mediante la utilización de los contactores de membrana, un dispositivo, según la presente invención, puede tener un tamaño pequeño, mientras que las conexiones sólo son necesarias para la descarga y alimentación del suministro y la descarga del permeado. Opcionalmente, puede haber conexiones para intercambiadores de calor y extracción de gas. Dicho dispositivo puede ser utilizado muy adecuadamente en separaciones de CO₂/H₂ (células de combustible, industria química), que se basan en absorbentes físicos. La presente invención también puede utilizarse ventajosamente en la purificación de gas natural.

La presente invención será evidente sobre la base de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

En el ejemplo siguiente, se describe, entre otras cosas, la preparación de un PTMSP para polímeros normales y fluorados, así como la disposición de una capa de recubrimiento de membranas existentes (polipropeno y cerámica). Se discute también la caracterización de las membranas mediante la determinación de las propiedades de separación de gas. Además, se llevaron a cabo experimentos estáticos con sobrepresión en el lado del líquido (carbonato de propileno, agua, soluciones de carbonato), mientras que también se muestra la estabilidad de las membranas.

Ejemplo 1: Preparación de polímeros, propiedades de permeación de gas y estabilidad con respecto a absorbentes orgánicos

Se sintetizó 1-trimetilsilil-L-propino monómero mediante un método organomagnésico, utilizando trimetilclorosilano e hidrocarburos de una fracción sólo con metil-acetileno.

Se sintetizó politrimetilsililpropino con NbCl₅ como catalizador o TaCl₅/Al (i-Bu)₃ como catalizador. Se prepararon copolímeros de PTMSP que contienen flúor, utilizando trifluoropropildimetilsililpropino como comonómero con un sistema catalítico de TaCl₅ o NbCl₅ / Ph₃Bi. Esto dio como resultado diferentes pesos moleculares promedios, tal como se muestra en la siguiente tabla.

Sistema de catalizador	Pm [10^3 g/mol] (promedio en peso)	Pm [10^3 g/mol] (promedio en volumen)
PTMSP NbCl ₅	189-220	130-187
PTMSP TaCl ₅ /Al (i-Bu) ₃	1270-1540	1000-1180
Copolímero TMSP-F-PTMSP TaCl ₅ / Ph ₃ Bi	2006	1640
TMSP-F-PTMSP NbCl ₅ / Ph ₃ Bi	430-900	180-525

Se determinaron las propiedades de permeabilidad de gas para O₂ y N₂. Se determinaron también las propiedades de permeabilidad de gas de la película de PTMSP fluorado para O₂ y N₂. Los resultados de una serie de muestras se muestran en la siguiente tabla.

Sistema de catalizador	Coefficiente de permeabilidad a O ₂ (Barrer)	Coefficiente de permeabilidad a N ₂ (Barrer)	Selectividad O ₂ /N ₂
PTMSP NbCl ₅	6390-6910	3800-4260	1,65-1,68
PTMSP TaCl ₅ /Al (i-Bu) ₃	7900-8830	5200-5750	1,52-1,54
Copolímero TMSP-F-PTMSP TaCl ₅ / Ph ₃ Bi	630	290	2,19
TMSP-F-PTMSP NbCl ₅ / Ph ₃ Bi	3090	1600	1,93

Se comprobó la estabilidad de las muestras de polímero, después de haber sido coladas desde soluciones de tolueno de PTMSP sintetizado sobre soportes de celofán. Estas fueron expuestas posteriormente a tres líquidos de absorción orgánicos diferentes: carbonato de propileno, N-metilpirrolidona y metanol durante un período de siete días. No se observó ninguna solución, lo que demuestra que las soluciones orgánicas no dañan el PTMSP.

Ejemplo 2: Formación de membranas asimétricas de PTMSP y caracterización de las mismas

5 Se recubrieron membranas de fibra hueca de polipropileno y membranas cerámicas con PTMSP mediante inmersión en una solución de colada que comprende alcohol isopropílico y el polímero. A continuación, las fibras se extrajeron lentamente de la solución. A continuación, las fibras se sumergieron en un baño de etanol con el fin de cambiar el disolvente. La siguiente tabla muestra las características de las membranas de fibra hueca utilizadas. Los dos tipos diferentes de soporte son característicos de un soporte hidrófobo y uno hidrófilo. Además, son representativos de dos resistencias mecánicas diferentes. En la siguiente tabla se muestran más detalles.

Soporte de fibra hueca	Diámetro externo	Diámetro de poro (determinado por el método del punto de burbuja)
Acurel PP Q3/2; hidrófobo	1,0 mm	0,55 µm
Cerámico; α-alúmina; hidrófilo	2,5 mm	0,12 µm

10 La siguiente tabla muestra los resultados de la caracterización de Accurel™ PP Q3/2 recubierto con PTMSP y membranas de fibra hueca cerámicas.

Muestra	Permeancia [*] , m ³ /(m ² .h.bar)			Selectividad (α)	
	O ₂	CO ₂	N ₂	O ₂ / N ₂	CO ₂ / N ₂
E I – Cerámica	1,2	3,7	0,80	1,4	4,6
EIII – Cerámica	1,4	4,7	0,84	1,6	5,5
EIV – Cerámica	1,7	4,9	1,2	1,4	4,0
F I – Cerámica	1,8	5,1	1,4	1,2	3,6
G II – Accurel PP Q3/2	5,9	16,8	3,9	1,5	4,3
G V – Accurel PP Q3/2	7,3	19,3	5,8	1,3	3,3

*) En la cantidad de "permeancia", se incorporan la permeabilidad y el grosor del recubrimiento

15 En la figura 1, se muestra el cambio en la permeabilidad de la membrana de Accurel™ PP Q3/2 recubierta con PTMSP para distintos componentes. Esta figura muestra que la permeabilidad sólo experimentó pequeños cambios. En el eje de la derecha, se muestra la selectividad para oxígeno/nitrógeno (indicada por los círculos negros rellenos).

Ejemplo 3: Exposición a absorbentes de CO₂

20 Se sumergieron hojas planas de membranas de PTMSP en tres disolventes de CO₂ orgánicos diferentes: carbonato de propileno, N-metilpirrolidona y metanol durante un período de siete días. Las membranas se mantuvieron estructuralmente intactas y no mostraron rastros de daños químicos.

25 A continuación, se llevó a cabo un ensayo de exposición utilizando una configuración en la que se alimentó CO₂ gaseoso a un lado de la membrana y el líquido absorbente al otro lado. Ambos lados podían estar a presión y la presión del líquido era continuamente mayor que la presión en el lado del gas. Durante un experimento, se varió la presión y la membrana podía ser inspeccionada en busca de posibles fugas. No se detectó ninguna fuga durante los ensayos, a pesar de que la presión transmembrana llegó a ser de 37 bar. Los resultados de estos experimentos para las membranas de PTMSP asimétricas, con un espesor efectivo de aproximadamente 5 µm, se muestran en las figuras 2, 3 y 4.

30 A continuación, se llevaron a cabo experimentos utilizando una membrana asimétrica de PTMSP fluorado con un espesor efectivo de 14 µm. No se detectó ninguna fuga a presiones transmembrana de hasta 32 bar. Los resultados se muestran en la figura 5.

Leyenda para la figura 2: Exposición a presión hidráulica y de gas. El líquido es agua (gris claro). Membrana asimétrica de PTMSP. El gas es CO₂ (gris oscuro).

40 Leyenda para la figura 3: Exposición a presión hidráulica y de gas. El líquido es carbonato de propileno (gris claro). Membrana asimétrica de PTMSP. El gas es CO₂ (gris oscuro).

Leyenda para la figura 4: Exposición a presión hidráulica y de gas. El líquido es una solución de K₂CO₃ 3 M (gris claro). Membrana asimétrica de PTMSP. El gas es CO₂ (gris oscuro).

45 Leyenda para la figura 5: Exposición a presión hidráulica y de gas. El líquido es carbonato de propileno (gris claro). Membrana de PTMSP fluorado. El gas es CO₂ (gris oscuro).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la separación de CO₂ de un líquido enriquecido en CO₂, que comprende una etapa en la que, a presión elevada, dicho líquido se pone en contacto con una membrana a base de poliacetileno sustituido con grupos trimetilsililo, de manera que la diferencia de presión a través de la membrana es, como mínimo, de 1 bar y que, como mínimo, una parte del CO₂ es transportado desde el líquido a través de la membrana.
- 10 2. Método, según la reivindicación 1, en el que dicha membrana tiene un coeficiente de permeabilidad para el CO₂, como mínimo, de $3,75 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (500 Barrer), preferentemente, como mínimo, de $2,25 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (3000 Barrer).
- 15 3. Método, según la reivindicación 2, en el que dicha membrana tiene un coeficiente de permeabilidad para el CO₂ de $1,125 \times 10^{-13}$ - $1,875 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (15.000 a 25.000 Barrer).
- 20 4. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha membrana comprende PTMSP.
- 5 5. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha membrana se proporciona sobre un soporte de plástico o de cerámica.
- 25 6. Método, según la reivindicación 5, en el que dicho soporte comprende una membrana de fibra hueca.
- 30 7. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha diferencia de presión a través de la membrana es de 1 a 40 bar.
- 35 8. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho líquido se selecciona entre:
 - líquidos orgánicos, preferentemente carbonato de propileno, éter dimetílico de polietilenglicol, N-metilpirrolidona, metanol o mezclas de los mismos; o
 - líquidos inorgánicos, preferentemente agua, opcionalmente suplementados con sales de carbonato, sales de fosfato, sales de aminoácidos o aminas.
9. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el método forma parte de una etapa de separación de CO₂/H₂, o de una etapa de separación de CO₂/CH₄.
10. Utilización de una membrana, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la desgasificación de líquidos, en la que la presión a través de dicha membrana es, como mínimo, de 1 bar.

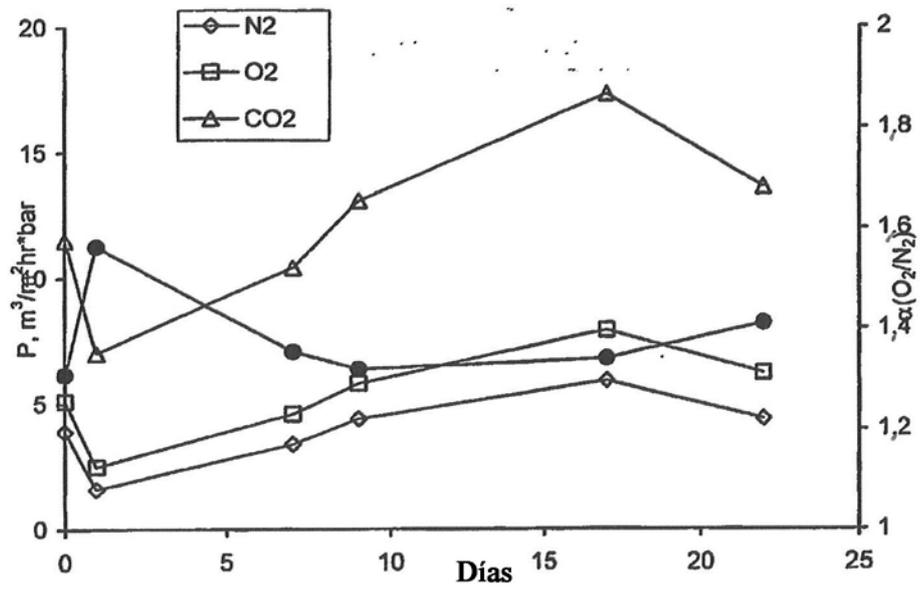


Fig. 1

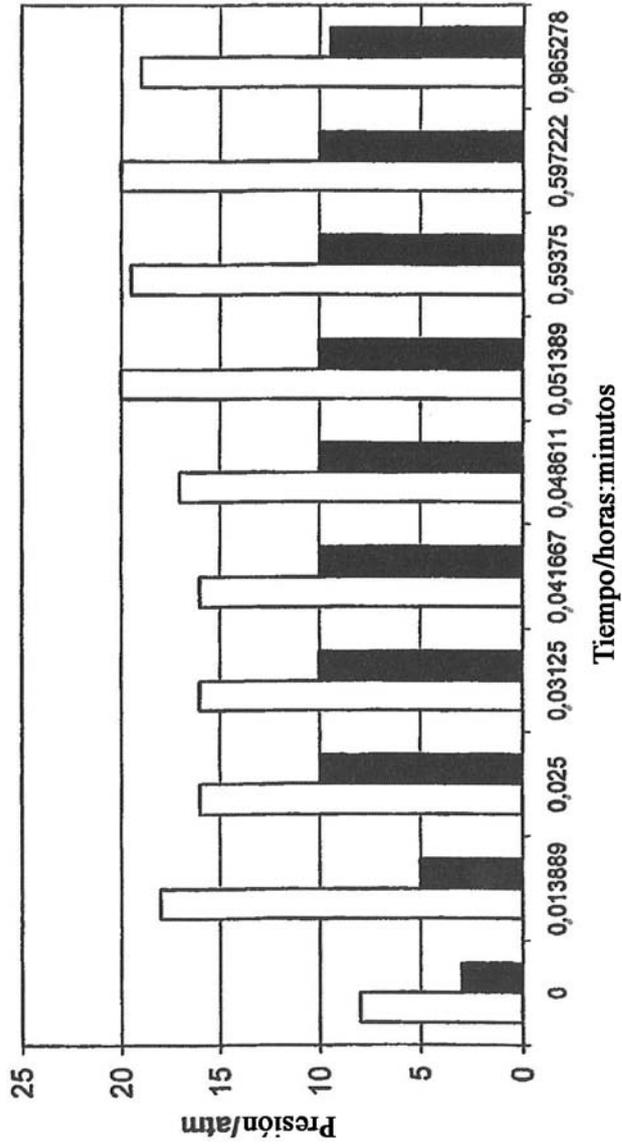


Fig. 2

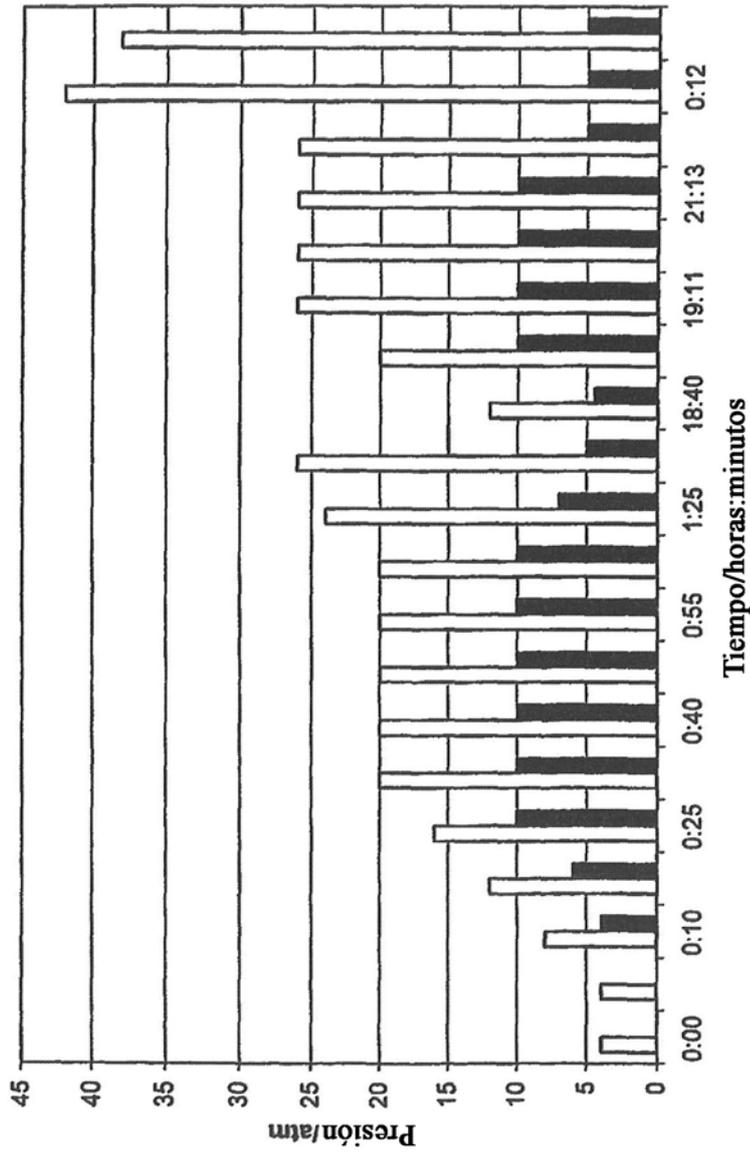


Fig. 3

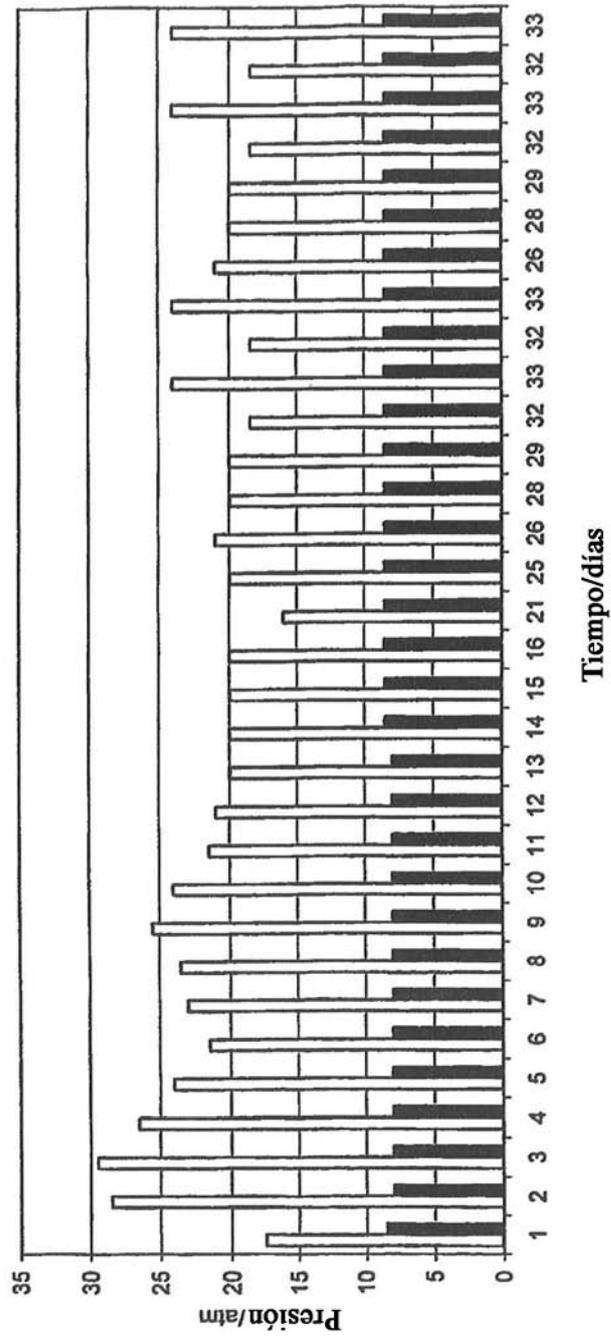


Fig. 4

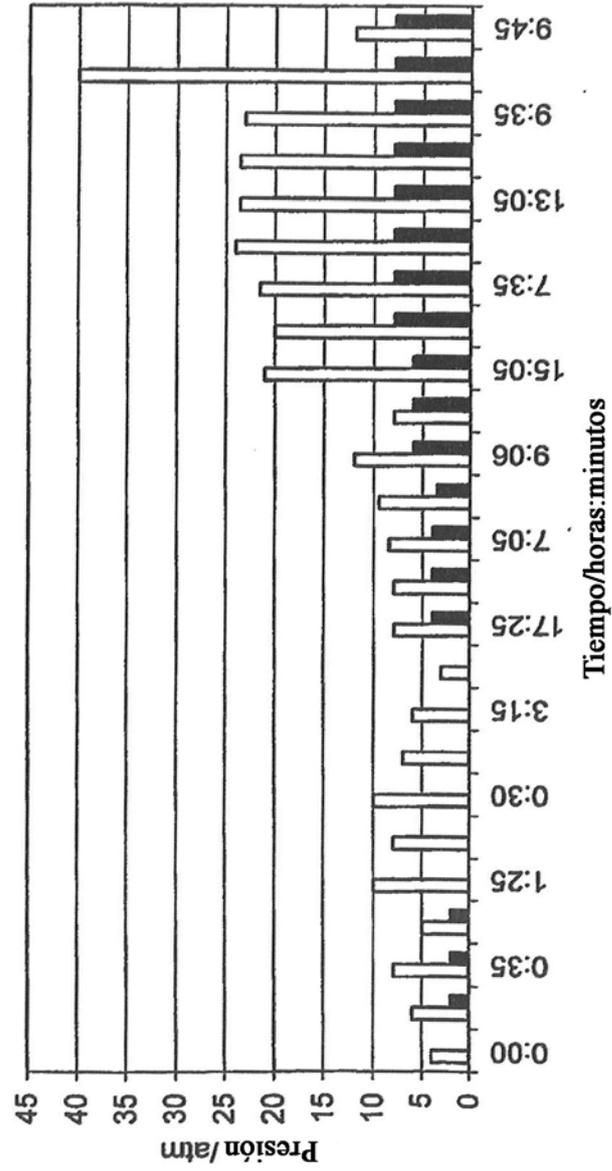


Fig. 5